


Welcome back to espacenet. If some time has passed since your last access, you may experience reduced navigation until you **repeat your query**.

MOLDED BODY OF STYRENE BASED RESIN AND PRODUCTION THEREOF

特許公報番号 JP1182346 (A)
 公報発行日 1989-07-20
 発明者: FUNAKI KEISUKE +
 出願人 IDEMITSU KOSAN CO +
 分類:
 一国際: **B29C55/02; C08J5/18; C08K5/00; C08K5/13; C08L101/00; C08L21/00; C08L25/00; C08L25/04; C08L7/00; B29K25/00; B29L7/00; B29C55/02; C08J5/18; C08K5/00; C08L101/00; C08L21/00; C08L25/00; C08L7/00; (IPC1-7): C08L25/04**
 一欧州:
 出願番号 JP19880004921 19880114
 優先権主張番号: JP19880004921 19880114

他の公開

 JP2828982 (B2)

要約 JP 1182346 (A)

PURPOSE: To obtain a molded product having excellent heat resistance and mechanical strength, by drawing a composition containing a styrene based polymer having a syndiotactic structure or a mixture thereof with a thermoplastic resin and/or rubber and antioxidant. **CONSTITUTION:** The aimed molded product obtained by drawing a composition prepared by blending (A) 100 pts.wt. styrene based polymer mainly having a syndiotactic structure and 160-310 deg.C melting point and preferably ≥ 10000 weight-average molecular weight or a mixture thereof with a thermoplastic resin (preferably polystyrene having an atactic structure, PETP, etc.), and/or rubber (preferably rubber-like polymer containing a styrene based compound) with (B) 0.0001-1 pt.wt. antioxidant, preferably phosphorus based and phenolic antioxidant and, as necessary, (C) 0.001-10 pts.wt.; inorganic filler in an uniaxial or biaxial directions at ≥ 1.1 times.

espacenet データベースから供給されたデータ — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平1-182346

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)7月20日

C 08 L 25/04

LDR

7445-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑭ 発明の名称 スチレン系樹脂成形体およびその製造方法

⑰ 特 願 昭63-4921

⑱ 出 願 昭63(1988)1月14日

⑲ 発 明 者 舟 木 圭 介 千葉県市原市今津朝山216番地

⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

スチレン系樹脂成形体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、または該重合体と熱可塑性樹脂および/またはゴムとの混合物100重量部に対して(b) 酸化防止剤0.0001~1重量部を配合した樹脂組成物を延伸してなるスチレン系樹脂成形体。

(2) 請求項(1)記載の樹脂組成物を、一軸方向に1.1倍以上あるいは二軸方向にそれぞれ1.1倍以上の延伸倍率で延伸処理することを特徴とするスチレン系樹脂成形体の製造方法。

(3) (a) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、または該重合体と熱可塑性樹脂および/またはゴムとの混合物100重量部に対して(b) 酸化防止剤0.0001~1重量部および(c) 無機充填材0.001~10重量部を配合した樹脂

組成物を延伸してなるスチレン系樹脂成形体。

(4) 請求項(3)記載の樹脂組成物を、一軸方向に1.1倍以上あるいは二軸方向にそれぞれ1.1倍以上の延伸倍率で延伸処理することを特徴とするスチレン系樹脂成形体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はスチレン系樹脂成形体およびその製造方法に関し、詳しくは耐熱性および機械的強度に優れたスチレン系樹脂成形体およびその効率的な製造方法に関する。本発明により得られるスチレン系樹脂成形体は、電気材料、包装フィルム、自動車部材等をはじめとして、各種用途に幅広く、かつ有効に利用される。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来、ポリマーの熱的性質、機械的性質を改良する目的で、他樹脂、ゴム、無機充填材を配合したり、延伸したりすることが行なわれている。特にスチレン系重合体は、一般に耐衝撃性に欠けるため、これらの手法が幅広く行なわれている。

すなわち、従来から一般に用いられているスチレン系重合体は、ラジカル重合によって得られ、その立体規則性はアタクチック構造であり、しかも非晶性のものである。したがって、耐衝撃性や機械的強度においても充分高いものとは言えない。そこで他樹脂等を配合することが行なわれているが、改善効果が不充分である。また非晶性であるため延伸による物性の改善は期待できない。

一方、立体規則性がアイソタクチック構造のスチレン系重合体も知られており、これを延伸することも試みられている〔高分子化学 21, 206 (1964)〕が、このスチレン系重合体は結晶化速度が遅く、しかも結晶構造が螺旋状であることから、本質的に充分な延伸効果を得ることはできない。

本発明者は、上記従来の欠点を解消するため鋭意研究を重ねた。

その過程において、本出願人が先に開発したシンジオタクティシティーの高いスチレン系重

合体（特開昭 62-104818 号公報）が融点が高い（160 ～ 310 ℃）ことから、他樹脂等を配合したり、延伸したりする方法が既に試みられている。例えば①シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と熱可塑性樹脂とのブレンド（特開昭 62-257950 号公報）、②シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と無機充填材からなる組成物（特開昭 62-257948 号公報）等が提案されている。

しかしながら、フィルム、ブロー成形等により成形される成形体で実用化されている延伸フィルム、ボトル等の熱的性質、機械的強度より考えると、これらシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含む組成物や延伸物は充分な性質を持っているとは言い難い。

本発明は上記従来の問題点を解消し、耐熱性、機械的強度にすぐれたスチレン系樹脂成形体およびその効率的な製造方法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち本発明は (a) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、または該重合体と熱可塑性樹脂および／またはゴムとの混合物 100 重量部に対して (b) 酸化防止剤 0.0001 ～ 1 重量部を配合した樹脂組成物を延伸してなるスチレン系樹脂成形体（成形体 I）を提供するとともに、

(a) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、または該重合体と熱可塑性樹脂および／またはゴムとの混合物 100 重量部に対して (b) 酸化防止剤 0.0001 ～ 1 重量部および (c) 無機充填材 0.001 ～ 10 重量部を配合した樹脂組成物を延伸してなるスチレン系樹脂成形体（成形体 II）を提供するものである。

さらに本発明は、上記成形体 I における樹脂組成物を、一軸方向に 1.1 倍以上あるいは二軸方向にそれぞれ 1.1 倍以上の延伸倍率で延伸処理することを特徴とする成形体 I の製造方法（製造方法 I）を提供するとともに、

上記成形体 II における樹脂組成物を、一軸方向

に 1.1 倍以上あるいは二軸方向にそれぞれ 1.1 倍以上の延伸倍率で延伸処理することを特徴とする成形体 II の製造方法（製造方法 II）を提供するのである。

本発明は上述の (a)、(b) 成分あるいは (a)、(b)、(c) 成分を主成分とするものである。ここで (a) 成分は主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体または該重合体と熱可塑性樹脂および／またはゴムとの混合物である。

このスチレン系重合体の主としてシンジオタクチック構造とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法（ $^{13}\text{C-NMR}$ 法）により定量される。 $^{13}\text{C-NMR}$ 法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば 2 個の場合はダイアッド、3 個の場合はトリアッド、5 個の場合はペンタッドに

よって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはペンタッド（ラセミペンタッド）で30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ（アルキルスチレン）、ポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（ビニル安息香酸エステル）およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ（アルキルスチレン）としては、ポリ（メチルスチレン）、ポリ（エチルスチレン）、ポリ（イソプロピルスチレン）、ポリ（ターシャリーブチルスチレン）などがあり、ポリ（ハロゲン化スチレン）としては、ポリ（クロロスチレン）、ポリ（ブロモスチレン）、ポリ（フルオロスチレン）などがある。また、ポリ（アルコキシスチレン）としては、ポリ（メトキシスチレン）、ポリ（エトキシスチレン）などがある。これらのうち特に、好ましいスチレン系~~共重~~重合

素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物、及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭62-187708号公報）。

本発明においては(a)成分として、上述の主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を単独で、または該重合体をこのもの以外の熱可塑性樹脂および／またはゴムと組合せて用いる。

このような熱可塑性樹脂としては、組成物の用途等により様々なものが選定され、特に制限はない。例えばアタクチック構造のポリスチレン、アイソタクチック構造のポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのスチレン系重合体をはじめ、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリ^(ポリフェニレンスルホン)エーテル、ポリアミド、^(ポリオキシメチレン)ポリオキシメチレンなど

合体としてはポリスチレン、ポリ（p-メチルスチレン）、ポリ（m-メチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）、ポリ（p-クロロスチレン）、ポリ（m-クロロスチレン）、ポリ（p-フルオロスチレン）、更にはスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体をあげることができる。

また、本発明に用いるスチレン系重合体は、分子量については制限はないが、重量平均分子量が10,000以上のものが好ましく、とりわけ50,000以上のものが最適である。ここで重量平均分子量が10,000未満のものでは、延伸が充分にできない。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。なお、この主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、融点が160～310℃であって、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

このような主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば不活性炭化水

の縮合系重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、あるいはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデンなどの含ハロゲンビニル化合物重合体などあるいはこれらの混合物が挙げられる。

これらの中でもアタクチック構造のポリスチレン、具体的には重量平均分子量50,000～500,000、密度1.04～1.065g/cm³の汎用ポリスチレン；ABS樹脂；ポリエステル、具体的には極限粘度[η]0.4～1.5dl/g、好ましくは0.5～1.4dl/g、密度1.33～1.40g/cm³、融点255～262℃のポリエチレンテレフタレート；ポリカーボネート、具体的には粘度平均分子量20,000～40,000、密度1.19～1.22g/cm³のポリカーボネート；ポリエーテル、具体的には重量平均分子量5,000～10,000、密度1.05～1.07g/cm³のポリフェニレンオキサイ

ドなどあるいはこれらの混合物が好適である。

一方、ゴムとしては様々なものが使用可能であるが、最も好適なものはスチレン系化合物をその一成分として含むゴム状共重合体で、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のブタジエン部分を一部あるいは完全に水素化したゴム (SEBS)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム (ABSゴム)、アクリロニトリル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム (AABS)、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-スチレン共重合体ゴム (MAS)、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム (MABS) などが挙げられる。これらのスチレン系化合物をその一成分として含むゴム状共重合体は、スチレン単位を有するため (a) 成分である主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に対する分散性が良好であり、その結果、物

性の改善効果が著しい。さらに用いることのできるゴムの他の例としては天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオブレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エポキシロヒドリンゴム、ポリエーテル・エステルゴム、ポリエーテル・エステルゴムなど^(あるいはこれらの混合物)が挙げられる。

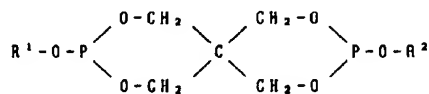
上述の熱可塑性樹脂および/またはゴムを、上述の主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と組合せて混合物として用いる場合、熱可塑性樹脂および/またはゴムは混合物中に 1~99 重量%、好ましくは 3~95 重量%、より好ましくは 5~90 重量% の割合で配合される。1 重量% 未満ではこのものを配合する効果がみられず、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体単独の性質との有意差がなく、衝撃強度に充分な改質効果が得られない。一方、99 重量% を超えると、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体による力学的、熱的な性質の改善が

期待できない。

また本発明においては (b) 成分として酸化防止剤を用いる。ここで酸化防止剤としては様々なものがあるが、特にリン系酸化防止剤およびフェノール系酸化防止剤が好ましい。

リン系酸化防止剤としては、

一般式



[式中、R¹、R²は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 3~20 のシクロアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基を示す。]

で表わされるリン系化合物を用いることが好ましい。上記一般式で表わされるリン系化合物の具体例としては、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジオクチルペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2,4-ジ-tert-ブ

チルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

また、フェノール系酸化防止剤としては既知のものを使用することができ、具体例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジフェニル-4-メトキシフェノール、2,2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2,2'-メチレンビス [4-メチル-6-(α-メチルシクロヘキシル) フェノール]、1,1-ビス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタン、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-ノニルフェノール)、1,1,3-トリス-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタン、2,2-

-ビス-(5-ヒポブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプト-ブタン、エチレングリコール-ビス-[3,3-ビス(3-ヒポブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、1-1-ビス-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-3-(n-ドデシルチオ)-ブタン、4,4'-チオビス(6-ヒポブチル-3-メチルフェニル)、1,3,5-トリリス-(3,5-ジ-ヒポブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,2-ビス-(3,5-ジ-ヒポブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロン酸ジオクタデシルエステル、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-ヒポブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-ヒポブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメート)]メタンなどが挙げられる。

本発明における(b)成分としては、上述のリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤の他に、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等を用い

ものであって、特にシラン系処理を施したものが好ましい。また、炭素繊維としてはポリアクリロニトリル(PAN)系のものが好ましく、さらに好ましくはチョップドファイバタイプであって、長さが3mm程度、直径が7~15μmの束ねたものが良い。一方、粒状、粉状無機充填材としてはタルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末等が挙げられ、タルク、特に平均粒径0.3~2μmのタルクが好ましい。

上述の(c)成分は、(a)成分100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、より好ましくは0.05~3重量部の割合で配合される。ここで(c)成分の配合割合が0.001重量部未満であると、無機充填材としての結晶化促進、強度向上効果が認められない。一方、10重量部を超えると延伸時に破断し、均一な成形体を得

ることもでき、これら酸化防止剤を単独で、あるいは組合せて用いる。

上述の(b)成分は、(a)成分100重量部に対して0.0001~1重量部、好ましくは0.0005~0.5重量部、より好ましくは0.001~0.3重量部の割合で配合される。ここで(b)成分の配合割合が0.0001重量部未満では、酸化防止剤としての添加効果がなく、分子量低下のため力学的物性が低下する。一方、1重量部を超えると力学的物性が低下するため好ましくない。

さらに本発明における(c)成分としては無機充填材を用いる。

無機充填材としては繊維状のものであると、粒状、粉状のものであるとを問わない。繊維状無機充填材としてはガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維等が挙げられ、特にガラス繊維、炭素繊維が好ましい。ここでガラス繊維の形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短繊維、フィラメント状のものがあるが、好ましくは集束切断状であり、長さが0.03mm~13mm、繊維径が5~15μmの

ることができない。

本発明における樹脂組成物は、上述の(a),(b)成分あるいは(a),(b),(c)成分よりなるが、さらに必要に応じて金属不活性剤、オゾン劣化防止剤、相乗剤等を単独であるいは適宜組合せて添加してもよい。また、これらの他に必要に応じて相溶化剤や滑剤を加えることもできる。

本発明の組成物は上述の成分をニーダーやミキシングロール、押出機等により混練することにより、あるいは溶液ブレンド等により均一に調製すればよい。

本発明のスチレン系樹脂成形体は、このようにして得られる樹脂組成物を延伸してなるものである。

このような成形体を得るために、通常はまず、上述の樹脂組成物を押出成形やカレンダー成形等により成形して、延伸用原反シートを作成し、この原反シートを延伸処理すればよい。また、ここで用いる原反シートとして、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体あるいはこれに他

の成分を適量配合したものを溶液に溶かし、キャストあるいはゲル化したものの乾燥マットまたは湿潤マットを使用することもできる。なお、溶媒は組成物の種類により選定するが、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、デカリン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、四塩化炭素、~~1,1,2,2-テトラフルオロエタン~~、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン等を用いればよい。この原反シートの厚さは任意に選定すればよく、数10 μ mのものから500 μ mを超えるものまで適宜定めればよい。なお、この原反シートはなるべく結晶化度が低いことが好ましく、特に肉厚の厚いシートを成形する場合には、成形時においてシートを急冷することが望ましい。

延伸方法としては①熱延伸、②ゲル延伸、③湿潤延伸のいずれであってもよい。ここでゲル延伸または湿潤延伸を行なう場合には、溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、

フィルムやテープの物性は十分に改善されないものとなる。

また本発明では、特に二軸延伸を行う場合には、上述の組成物を、原反シートとすることなく、直接インフレーション成形することによって二軸延伸成形体（二軸延伸フィルムなど）とすることができる。このインフレーション成形による場合には、樹脂温度を融点よりも20℃以上高くすることが、メルトフラクチャー、肌荒れ等を防ぐ上で有効である。また、このインフレーション成形にあたって、ブローアップ比を小さくすれば、一軸延伸も可能である。

本発明にしたがって、一軸延伸あるいは二軸延伸を行えば、すぐれた物性の延伸成形体を得られるが、さらに延伸処理後、熱固定を行うこともできる。この熱固定は、二次転移温度（ガラス転移温度）よりも約10℃高い温度乃至融点の温度範囲で、延伸成形体を緊張状態にて熱処理すればよい。この熱固定により、延伸成形体の耐熱性や寸法安定性が一層向上する。

シクロヘキサン、デカリン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、四塩化炭素、^{1,1,2,2-7,7,7,7-テトラフルオロ}クロロホルム、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、トリクレンなどを用いればよい。

また熱延伸の場合、一軸延伸、二軸延伸のいずれでもよく、二軸延伸にあつては、縦方向及び横方向に同時に延伸してもよいが、任意の順序で逐次延伸してもよい。

本発明においては、特に上述の原反シートを熱延伸することが好ましい。

この原反シートを延伸処理するにあたっては、一般には素材の二次転移温度乃至融点より10℃低い温度の加熱下で、一軸あるいは二軸に延伸する。一軸延伸の場合は延伸方向に1.1倍以上、好ましくは3～10倍の延伸倍率で延伸すべきである。また二軸延伸の場合は、それぞれの延伸方向（二軸方向）に1.1倍以上、好ましくは3～10倍の延伸倍率で延伸すべきである。延伸倍率が小さすぎると、得られる延伸成形体であるシート、

【実施例】

次に本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明の範囲を超えない限り、これに限定されるものではない。

参考例1

反応容器に溶媒としてトルエン2 ℓ と、触媒成分であるシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド1ミリモル、およびメチルアルミノキサンをアルミニウム原子として0.8モル加え、20℃においてスチレン3.6 ℓ を加えて1時間重合反応を行なった。反応終了後、生成物を塩酸-メタノール混合液で洗浄し、触媒成分を分解除去した。ついで乾燥して重合体330gを得た。つぎに、この重合体をメチルエチルケトンで溶媒としてソックスレー抽出し、抽出残分95重量%を得た。この重合体は重量平均分子量が290,000、数平均分子量158,000であり、融点は270℃であった。また、この重合体は同位体炭素の核磁気共鳴（ $^{13}\text{C-NMR}$ ）による分析からシンジオタクチック構造に基因する145.35ppmに吸収が認められ、そ

のピーク面積から算出したペンタッドでのシンジオタクティシティーは98%のものであった。

参考例 2

反応容器に、溶媒としてトルエン80mlと触媒成分としてテトラエトキシチタニウム0.178 ミリモルおよびメチルアルミノキサンをアルミニウム原子として17.8ミリモル加え、20℃においてこれにスチレン440mlを加え、7時間重合反応を行なった。反応終了後、生成物を塩酸-メタノール混合液で洗浄し、触媒成分を分解除去した。ついで乾燥し、スチレン系重合体（ポリスチレン）8.5 gを得た。つぎに、この重合体をメチルエチルケトンで溶媒としてソックスレー抽出し、抽出残分98重量%を得た。このものの重量平均分子量は3,040,000、数平均分子量は1,220,000であり、融点は270℃であった。また、 ^{13}C -NMRによる分析から、シンジオタクチック構造に基因する145.35ppmに吸収が認められ、そのピーク面積から算出したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは99%であった。

あった。

次いで原反シートを、縦方向に、延伸温度108℃にて延伸倍率4.5倍で一軸延伸し、延伸フィルムを得た。さらに、このフィルムを190℃において緊張下に20秒間熱固定を行った。得られた一軸延伸フィルムの物性を第1表に示す。

実施例 2

ポリカーボネートの配合割合を50重量部、参考例1において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの配合割合を50重量部としたほかは、実施例1と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

実施例 3

ポリカーボネートの配合割合を20重量部、参考例1において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの配合割合を80重量部としたほかは、実施例1と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

実施例 4

実施例1において、ポリカーボネート80重量

実施例 1

上記参考例1において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン20重量部に対して、熱可塑性樹脂としてポリカーボネート（商品名：出光ポリカーボネートA3000、粘度平均分子量28,500~30,500、密度1.20g/cm³、出光石油化学精製）80重量部を配合し、さらに酸化防止剤としてビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト0.1重量部および2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.1重量部を窒素雰囲気下で攪拌混合し、直径40mmの二軸押出機にて押出してペレット化した。

得られたペレットを、直径40mmの一軸押出機の先端にTダイを取り付けた装置に供給し、シリンダー温度290℃、Tダイ温度300℃、吐出量4.2kg/時の条件で押出し、肉厚800μmのシートを得た。このとき、シートの冷却用ロールは表面温度55℃であった。

このようにして得られた延伸用原反シートは、透明で密度1.10g/cm³、ガラス転移温度110℃で

部の代りにポリエチレンテレフタレート（商品名：ダイヤナイト MA523、固有粘度 $[\eta] = 0.78\text{dl/g}$ 、融点255℃、密度1.34g/cm³、三菱レーヨン精製）50重量部を用い、参考例1において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの配合割合を50重量部とし、さらに相溶化剤としてポリスチレングラフト化ポリブチレンテレフタレート（商品名：HS-8、東亜合成化学製）10重量部を用いたほかは、実施例1と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

実施例 5

実施例1において、ポリカーボネート80重量部の代りにアタクチックポリスチレン（商品名：出光スチロール US300、重量平均分子量370,000、メルトインデックス2g/10分、密度1.05g/cm³、出光石油化学精製）50重量部を用い、参考例1において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの配合割合を50重量部としたほかは、実施例1と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

実施例 6

実施例 1 において、ポリカーボネート 80 重量部の代りにポリフェニレンオキサイド（重量平均分子量 7,200，SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS INC. 製 カタログ No. V-100）50 重量部を用い、参考例 1 において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの配合割合を 50 重量部としたほかは、実施例 1 と同様の操作を行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 7

実施例 1 において、ポリカーボネート 80 重量部の代りに ABS 樹脂（商品名：JSR ABS 15 日本合成ゴム製）50 重量部を用い、参考例 1 において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの配合割合を 50 重量部としたほかは、実施例 1 と同様の操作を行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 8

実施例 1 において、ポリカーボネート 80 重量部の代りにメタクリル酸メチル-*n*-ブチルアクリ

210℃で20秒間熱固定を行なった。得られた二軸延伸フィルムの物性を第1表に示す。

実施例 11

前記参考例 2 において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 2.4g（80 重量部）およびポリエチレン（商品名：ハイゼックス ミリオン 240M，重量平均分子量 2,000,000，三井石油化学製）0.6g（20 重量部）をとり、これに溶媒としてパラキシレン 300ml および酸化防止剤として 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 8mg（0.2 重量部）を加え、125℃の温度に加熱溶解した。この溶液をフラットシャーレ中に移し、室温でゲル化させた。この膨潤ゲルを、溶媒を抜きながらプレス成型し、原反シートを得た。

この原反シートを用い、以下実施例 1 と同様にして延伸した。得られた延伸フィルムの物性を第 1 表に示す。

実施例 12

実施例 5 において、さらにタルク（実施例 9 で

レートースチレン共重合体（ローム & ハース社製，商品名：KM330）50 重量部を用い、参考例 1 において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの配合割合を 50 重量部としたほかは、実施例 1 と同様の操作を行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 9

実施例 1 において、ポリカーボネートを用いずに、参考例 1 において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 100 重量部に対して、無機充填材としてタルク（商品名：タルク FFR，平均粒径 0.8μm，浅田製粉製）0.4 重量部を用いたほかは、実施例 1 と同様の操作を行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 10

実施例 9 で得られた（延伸用）原反シートを縦、横方向同時に延伸倍率 4 倍で延伸し、二軸延伸フィルムを作成した。得られた二軸延伸フィルムは破断伸びが 55% であった。

次に、この二軸延伸フィルムを緊張下に温度

用いたと同じ物）0.4 重量部を加えたことのほかは、実施例 5 と同様の操作を行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 13

上記参考例 1 において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン 50 重量部、実施例 5 で用いたものと同じアタクチックポリスチレン 25 重量部、実施例 8 で用いたものと同じメタクリル酸メチル-*n*-ブチルアクリレートースチレン共重合体 25 重量部を用いたほかは実施例 1 と同様の操作を行なった。結果を第 1 表に示す。

比較例 1

実施例 2 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 190℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性を第 1 表に示す。

比較例 2

実施例 4 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 190℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性

を第 1 表に示す。

比較例 3

実施例 5 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 170 ℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性を第 1 表に示す。

比較例 4

実施例 6 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 180 ℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性を第 1 表に示す。

比較例 5

実施例 7 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 160 ℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性を第 1 表に示す。

比較例 6

実施例 8 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 200 ℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性を

を第 1 表に示す。

比較例 7

実施例 9 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 200 ℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性を第 1 表に示す。

比較例 8

実施例 2 において、参考例 1 において得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンの代りに、アタクチックポリスチレン（実施例 5 において用いたと同じ物）を用いたほかは、実施例 2 と同様の操作を行なった。結果を第 1 表に示す。

比較例 9

アタクチックポリスチレン（実施例 5 で用いたと同じもの）を用いて実施例 1 と同様に延伸した。なお、熱固定は行なわなかった。得られた延伸フィルム of 物性を第 1 表に示す。

比較例 10

実施例 11 で得られた原反シートについて物性を

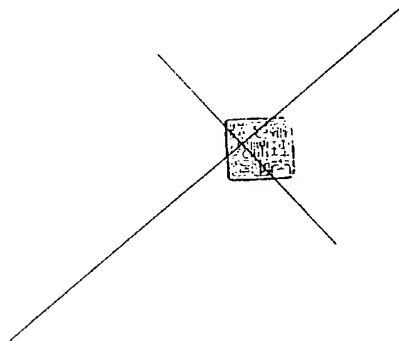
評価した。結果を第 1 表に示す。

比較例 11

実施例 9 において、タルクの配合割合を 25 重量部（~~100 重量% に対して~~）としたほかは、実施例 9 と同様な操作を行なったところ、延伸できず破断した。

比較例 12

実施例 13 において得られた（延伸用）原反シートを、延伸することなく 190 ℃において緊張下に 20 秒間熱固定を行なった。得られたシートの物性を第 1 表に示す。



第 1 表

(重量部)

	(a) 成 分		(b) 成分 ^{*2}	(c) 成 分		延伸倍率 (倍)		引張弾性率 (kg/cm ²)		引 張 強 度 (kg/cm ²)		熱変形温度 ^{*3} (℃)
	種 類 ^{*1}	割 合		種 類	割 合	た て	よ こ	た て	よ こ	た て	よ こ	
実施例 1	SPS・I / PC	20/80	A : 0.1 B : 0.1	—	—	4.5	—	72,200	27,000	1420	600	170
“ 2	“	50/50		—	—	“	—	96,700	38,100	1440	610	190
“ 3	“	80/20		—	—	“	—	99,300	32,400	1300	540	205
“ 4	SPS・I / PET	50/50		—	—	“	—	99,000	32,700	1240	510	200
“ 5	SPS・I / aPS	“		—	—	“	—	105,000	38,200	1430	650	175
“ 6	SPS・I / PPO	“		—	—	“	—	112,000	40,100	1550	710	183
“ 7	SPS・I / ABS	“		—	—	“	—	62,500	26,500	1300	600	161
“ 8	SPS・I / MAS	“		—	—	“	—	108,000	39,500	1320	540	241
“ 9	SPS・I	100		タルク	0.4	“	—	189,000	70,600	1270	530	251
“ 10	“	“		“	“	4	4	72,000	70,300	1180	1160	257
“ 11	SPS・II / PE	80/20	B : 0.2	—	—	4.5	—	152,000	31,000	1210	700	165
“ 12	SPS・I / aPS	50/50	A : 0.1 B : 0.1	タルク	0.4	“	—	115,000	38,000	1380	650	186
“ 13	SPS・I / aPS/MAS	50/25/25		—	—	4.5	—	107,000	38,900	1380	600	203
比較例 1	SPS・I / PC	50/50		—	—	—	—	27,600		650		170
“ 2	SPS・I / PET	“		—	—	—	—	29,200		580		190
“ 3	SPS・I / aPS	“		—	—	—	—	31,900		650		160
“ 4	SPS・I / PPO	“		—	—	—	—	34,000		700		170
“ 5	SPS・I / ABS	“		—	—	—	—	28,000		580		150
“ 6	SPS・I / MAS	“		—	—	—	—	34,000		560		220
“ 7	SPS・I	100		タルク	0.4	—	—	57,200		540		230
“ 8	aPS/PC	50/50		—	—	4.5	—	73,500	27,200	1090	540	120
“ 9	aPS	100		—	—	4.5	—	67,000	27,500	1100	600	80
“ 10	SPS・II / PE	80/20	B : 0.2	—	—	—	—	49,000		590		125
“ 11	SPS・I	100	A : 0.1	タルク	25	4.5	—	延伸できず、破断した。				
“ 12	SPS・I / aPS/MAS	50/25/25	B : 0.1	—	—	—	—	32,000		590		185

*1 SPS・I : 参考例 1 で得られたシンジオタク

チック構造を有するポリスチレン

SPS・II : 参考例 2 で得られたシンジオタク

チック構造を有するポリスチレン

PC : ポリカーボネート

PET : ポリエチレンテレフタレート

aPS : アタクチックポリスチレン

PPO : ポリフェニレンオキサイド

ABS : ABS 樹脂 (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂)

MAS : メタクリル酸メチル-n-ブチルアクリレート-スチレン共重合体

*2 酸化防止剤

A : ビス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)

ペンタエリスリトールジホスファイト

B : 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

*3 : TMA (Thermal Mechanical Analysis) により測定

[発明の効果]

本発明の成形体 I によれば、耐熱性にすぐれ、

しかも引張弾性率や引張強度などの機械的強度にすぐれたスチレン系樹脂成形体、例えばフィルム、シート、テープなどが得られる。

さらに本発明の成形体 II によれば、一層耐熱性にすぐれたスチレン樹脂成形体得られる。

また、本発明の製造方法 I、II によれば、上述の成形体 I、II を効率よく製造することができる。

したがって、本発明により得られる成形体は、磁気記録テープまたはディスク、コンデンサーなどの電気・電子機器用材料さらには各種包装材料等として、有効かつ幅広く利用することができる。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田 藤 郎



手 続 補 正 書 (自 発)

平成 1 年 4 月 10 日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

特願昭 63-4921

2. 発明の名称

スチレン系樹脂成形体およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

4. 代 理 人

〒104

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 10 号

西勘ビル 5 階

(7407) 弁理士 久保田 肇 郎

電話 (275) 0721 番

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

となったりする。」に訂正する。

(6) 同第 17 頁 12~13 行目の「金属粉末等が挙げられ、タルク、特に平均粒径 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ のタルクが好ましい。」を次の通りに訂正する。
「金属粉末、リン酸カルシウム、クレイ等が挙げられ、特に平均粒径 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ のシリカ、チタニア、タルク、炭酸カルシウム、アルミナが好ましい。」

上記の様な粒状、粉状無機充填材は、延伸成形体の表面粗さを調節するのに有効であり、用いる用途、二次加工法により適宜選択することができる。すなわち、結晶化速度への影響、力学物性、延伸性、表面粗さを考慮して用いるが、それらのすべてを満足させるために、二種以上の組合せや異なる粒径等の組合せで用いることもできる。」

(7) 同第 17 頁 19 行目の「強度向上効果」を「強度向上効果、表面粗面化等の効果」に訂正する。

(8) 同第 18 頁 17 行目の「延伸用原反シートを作成し、」を「延伸用原反シートあるいはチューブを作成し、」に訂正する。

6. 補正の内容

(1) 明細書第 2 頁 16 行目の「熱的性質、機械的性質」を「熱的性質、機械的性質、成形加工性」に訂正する。

(2) 同第 4 頁 17 行目の「機械的強度にすぐれた」を「機械的強度、成形加工性にすぐれた」に訂正する。

(3) 同第 10 頁最下行~第 11 頁 1 行目の「密度 $1.05 \sim 1.07 \text{ g/cm}^3$ のポリフェニレンオキサイドなど」を「密度 $1.05 \sim 1.07 \text{ g/cm}^3$ のポリフェニレンオキサイド；重量平均分子量 $50,000 \sim 5,000,000$ で熱へプタン不溶のアイソタクチックポリスチレンなど」に訂正する。

(4) 同第 12 頁 17 行目の「衝撃強度に」を「衝撃強度等の力学物性、延伸性等の成形加工性に」に訂正する。

(5) 同第 16 頁 8~9 行目の「力学的物性が低下する。」を「力学的物性が低下したり、分解による着色や表面あれ等が生じ、さらには成形不良

(9) 同第 19 頁 12 行目の「数 $10 \mu\text{m}$ のものから $500 \mu\text{m}$ を越えるものまで」を「約 $10 \mu\text{m}$ のものから $5,000 \mu\text{m}$ を越えるものまで」に訂正する。

(10) 同第 19 頁 16 行目の「望ましい。」の後に次の文を加入する。

「冷却速度は $200 \sim 3^\circ\text{C}/\text{秒}$ 、好ましくは $200 \sim 5^\circ\text{C}/\text{秒}$ が適切である。冷却速度が遅すぎると、一部結晶化が起こり、十分な延伸が困難となる。」

(11) 同第 24 頁 9 行目の「0.1 重量部」を「0.7 重量部」に訂正する。

(12) 同第 25 頁 3 行目の「 108°C 」を「 122°C 」に訂正する。

(13) 同第 33 頁 11 行目の「第 1 表に示す。」と第 34 頁第 1 表との間に次の文を加入する。

「実施例 14

参考例 1 の様にして得られたシンジオタクチックポリスチレン 90 重量部および実施例 5 で用いたタクチックポリスチレン 10 重量部を用いることの他は、実施例 1 と同様にして延伸用原反を

得た。この時、原反は透明で、容易に非晶原反を作成できた。この非晶原反を 120℃で 4 倍に一軸延伸した。得られたフィルムは透明で、ヘイズは熱固定 (250℃, 30 秒) 後でも 2% であった。他の結果を第 1 表に示す。

実施例 15

実施例 14 の様にして作成した原反を 120℃にて縦横 3 倍ずつ同時に延伸し、250℃で 30 秒熱固定した。得られたフィルムのヘイズは 3% であった。他の結果を第 1 表に示す。

実施例 16

実施例 14 の様にして作成した原反を 120℃にて縦横の順で 3 倍ずつ逐次に延伸し、250℃で 30 秒熱固定した。得られたフィルムのヘイズは 2% であった。他の結果を第 1 表に示す。

実施例 17

反応容器に溶媒としてヘブタン、触媒成分として三塩化チタン (AA 型)、トリエチルアルミニウムを用いて公知方法と同様にアイソタクチックポリスチレンを合成した。重合温度 70℃で 4 時間反応さ

す。

実施例 19

平均粒径約 100 μ の酸化アルミニウムをボールミルにて 100 時間粉碎し、平均粒径 2.5 μ m の微粉末を得た。炭酸カルシウムの代りにこの酸化アルミニウムを用いることの他は実施例 18 と同様にした。結果を第 1 表に示す。

なお、実施例 18、19 により得られたフィルムは、すべり性がよかった。」

04 同第 34 頁第 1 表を別紙の通りに訂正する。

05 同第 35 頁 12 行目と 13 行目との間に次の文を加入する。

「IPS:アイソタクチックポリスチレン」

06 同第 36 頁 4～5 行目の「一層耐熱性にすぐれた」を「一層耐熱にすぐれ、かつ適当なすべり性の」に訂正する。

(以上)

せることにより収率 10.4% で、熱ヘブタンでの抽出残分 92% のものを得た。このアイソタクチックポリスチレンの融点は 221℃で、重量平均分子量は 1,400,000 であった。

このアイソタクチックポリスチレン 10 重量部および参考例 1 の様にして得られたシンジオタクチックポリスチレン 90 重量部を用いることの他は実施例 1 と同様にして延伸用原反を得た。この時原反は透明で容易に非晶のものを得ることができた。この非晶原反を 120℃で縦横に 3 倍ずつ延伸したのち、260℃にて 30 秒熱固定した。得られたフィルムのヘイズは 4% であった。結果を第 1 表に示す。

実施例 18

平均粒径約 40 μ m の炭酸カルシウムをボールミルにて 100 時間粉碎し、平均粒径 1.8 μ の微粉末を得た。これを参考例 1 の様にして得られたシンジオタクチックポリスチレン 100 重量部に対し、0.5 重量部用い、実施例 1 の様にして原反を得た。この原反を 120℃で縦横に 3 倍ずつ延伸したのち 260℃にて 30 秒熱固定した。結果を第 1 表に示

第 1 表

(重量部)

	(a) 成 分		(b) 成分 [※]	(c) 成 分		延伸倍率 (倍)		引張弾性率 (kg/cm ²)		引張強度 (kg/cm ²)		熱変形温度 [※] (℃)
	種 類 [※]	割 合		種 類	割合	た	て	た	て	た	て	
実施例 1	SPS・I/PC	20/80	A:0.7 B:0.1	—	—	4.5	—	72,200	27,000	1,420	600	170
実施例 2	SPS・I/PC	50/50		—	—	4.5	—	96,700	36,100	1,440	610	190
実施例 3	SPS・I/PC	80/20		—	—	4.5	—	99,300	32,400	1,300	540	205
実施例 4	SPS・I/PET	50/50		—	—	4.5	—	99,000	32,700	1,240	510	200
実施例 5	SPS・I/aPS	50/50		—	—	4.5	—	105,000	38,200	1,430	650	175
実施例 6	SPS・I/PPO	50/50		—	—	4.5	—	112,000	40,100	1,550	710	183
実施例 7	SPS・I/ABS	50/50		—	—	4.5	—	62,500	26,500	1,300	600	161
実施例 8	SPS・I/MAS	50/50		—	—	4.5	—	108,000	39,500	1,320	540	241
実施例 9	SPS・I	100		タルク	0.4	4.5	—	189,000	70,600	1,270	530	253
実施例 10	SPS・I	100		タルク	0.4	4	4	72,000	70,300	1,180	1,160	257
実施例 11	SPS・II/PE	80/20	B:0.2	—	—	4.5	—	152,000	31,000	1,210	700	165
実施例 12	SPS・I/aPS	50/50	A:0.7 B:0.1	タルク	0.4	4.5	—	115,000	38,000	1,380	650	186
実施例 13	SPS・I/aPS/MAS	50/25/25		—	—	4.5	—	107,000	38,900	1,380	600	203
比較例 1	SPS・I/PC	50/50		—	—	—	—	27,600	—	650	—	170
比較例 2	SPS・I/PET	50/50		—	—	—	—	29,200	—	580	—	190
比較例 3	SPS・I/aPS	50/50		—	—	—	—	31,900	—	650	—	160
比較例 4	SPS・I/PPO	50/50		—	—	—	—	34,000	—	700	—	170
比較例 5	SPS・I/ABS	50/50		—	—	—	—	26,000	—	560	—	150
比較例 6	SPS・I/MAS	50/50		—	—	—	—	34,000	—	560	—	220
比較例 7	SPS・I	100		タルク	0.4	—	—	57,200	—	540	—	230
比較例 8	aPS/PC	50/50		—	—	4.5	—	73,500	27,200	1,090	540	120
比較例 9	aPS	100		—	—	4.5	—	67,000	27,500	1,100	600	80
比較例 10	SPS・II/PE	80/20	B:0.2	—	—	—	—	49,000	—	590	—	125
比較例 11	SPS・I	100	A:0.7	タルク	25	4.5	—	延伸できず、破断した。				—
比較例 12	SPS・I/aPS/MAS	50/25/25	B:0.1	—	—	—	—	32,000	—	590	—	185
実施例 14	SPS・I/aPS	90/10	A:0.7 B:0.1	—	—	4	—	125,000	29,000	1,400	600	245
実施例 15	SPS・I/aPS	90/10		—	—	3	3	60,000	60,000	1,100	1,050	244
実施例 16	SPS・I/aPS	90/10		—	—	3	3	64,000	62,000	1,150	1,170	248
実施例 17	SPS・I/IPS	90/10		—	—	3	3	64,000	63,000	1,170	1,140	247
実施例 18	SPS・I	100		炭酸カルシウム	0.5	3	3	63,000	62,000	1,020	1,080	257
実施例 19	SPS・I	100		酸化アルミニウム	0.5	3	3	67,000	66,000	1,120	1,120	259